



REC'D 16 FEB 2004
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT

NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354°02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 01 W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE 26 DEC 2002 LEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		Réervé à l'INPI 0216712 26 DEC. 2002	■ NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET PLASSERAUD 84 RUE D'AMSTERDAM 75009 PARIS
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> AH/EMA-BFF020290			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
■ NATURE DE LA DEMANDE <input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet <input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> <input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>			
Cochez l'une des 4 cases suivantes			
<input checked="" type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/> N° Date 1 1 1 1 1 1 <input type="checkbox"/> N° Date 1 1 1 1 1 1	
■ TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE REGENERATION D'UN BAIN D'ELECTROLYSE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES.			
■ DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date 1 1 1 1 1 1 N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date 1 1 1 1 1 1 N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date 1 1 1 1 1 1 N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
■ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ELECTRICITE DE FRANCE, Service National	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère industriel et commercial.	
N° SIREN		1 1 1 1 1 1 1	
Code APE-NAF		1 1 1 1	
Domicile ou siège	Rue	22-30, avenue de Wagram	
	Code postal et ville	1 7 5 0 0 8 PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		N° de télécopie <i>(facultatif)</i>	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{me} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

Réervé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE 26 DEC 2002
LIEU 75 INPI PARIS

0216712

08 540 G W / 016501

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

<p>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</p> <p>Nom</p> <p>Prénom</p> <p>Cabinet ou Société</p> <p>N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel</p> <p>Adresse</p> <p>Rue</p> <p>Code postal et ville</p> <p>Pays</p> <p>N° de téléphone (facultatif)</p> <p>N° de télécopie (facultatif)</p> <p>Adresse électronique (facultatif)</p>		<p>AH/EMA-BFF020290</p> <p>84 RUE D'AMSTERDAM</p> <p>17 5 10 10 19 PARIS</p> <p>FRANCE</p> <p>01 44 63 41 11</p> <p>7 INVENTEUR (S)</p> <p>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</p> <p>Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes</p> <p><input type="checkbox"/> Oui</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)</p> <p>8 RAPPORT DE RECHERCHE</p> <p>Établissement immédiat ou établissement différé</p> <p><input checked="" type="checkbox"/></p> <p><input type="checkbox"/></p> <p>Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)</p> <p>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</p> <p><input type="checkbox"/> Oui</p> <p><input type="checkbox"/> Non</p> <p>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</p> <p>Uniquement pour les personnes physiques</p> <p><input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)</p> <p><input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/></p> <p>Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes</p> <p>1 PAGE</p>
<p>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</p> <p>Stéphane VERDURE (CPI n° 97-0901)</p>		<p>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</p> <p>M. ROCHET</p>

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...

BR/SUITE

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE 26 DEC 2002
LIEU 75 INPI PARIS

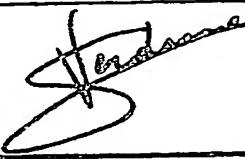
0216712

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 G W / 160501

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AH/EMA-BFF020290
<input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N°
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS
Prénoms		
Forme juridique		Etablissement Public, Scientifique et Technologique EPST
N° SIREN		<input type="text"/>
Code APE-NAF		<input type="text"/>
Domicile ou siège	Rue	3, RUE MICHEL ANGE
	Code postal et ville	75151914 PARIS Cedex 16
	Pays	FRANCE
Nationalité		FRANCAISE
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		
Prénoms		
Forme juridique		
N° SIREN		<input type="text"/>
Code APE-NAF		<input type="text"/>
Domicile ou siège	Rue	
	Code postal et ville	<input type="text"/>
	Pays	
Nationalité		
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Stéphane VERDURE (CPI n° 97-0901) 
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
		M. ROCHE

Procédé de régénération d'un bain d'électrolyse pour la
fabrication d'un composé I-III-VI₂ en couches minces

La présente invention concerne la fabrication de semi-
conducteurs de type I-III-VI₂ en couches minces, notamment
pour la conception de cellules solaires.

Les composés I-III-VI₂ de type CuIn_xGa_(1-x)Se_yS_(2-y) (où x est
sensiblement compris entre 0 et 1 et y est sensiblement
compris entre 0 et 2) sont considérés comme très
prometteurs et pourraient constituer la prochaine
génération de cellules photovoltaïques en couches minces.
Ces composés ont une largeur de bande interdite directe
comprise entre 1,05 et 1,6 eV qui permet une forte
absorption des radiations solaires dans le visible.

Les rendements records de conversion photovoltaïque ont
été obtenus en préparant des couches minces par
évaporation sur de petites surfaces. Cependant
l'évaporation est difficile à adapter à l'échelle
industrielle en raison de problèmes de non-uniformité et
de faible utilisation des matières premières. La
pulvérisation cathodique (méthode dite de "sputtering")
est mieux adaptée aux grandes surfaces mais elle nécessite
des équipements sous vide et des cibles de précurseurs
très coûteux.

Il existe donc un réel besoin pour des techniques
alternatives à faible coût et à pression atmosphérique. La
technique de dépôt de couches minces par électrochimie, en
particulier par électrolyse, se présente comme une

alternative très séduisante. Les avantages de cette technique de dépôt sont nombreux et notamment les suivants :

- dépôt à température et pression ambiantes dans un bain d'électrolyse,
- possibilité de traiter de grandes surfaces avec une bonne uniformité,
- facilité de mise en œuvre,
- faible coût d'installation et des matières premières (pas de mise en forme particulière, taux d'utilisation élevé des matières), et
- grande variété des formes possibles de dépôt, due à la nature localisée du dépôt sur le substrat.

Malgré de nombreuses recherches dans cette voie, les difficultés rencontrées ont porté sur le contrôle de la qualité des précurseurs électrodéposés (composition et morphologie) et sur l'efficacité du bain d'électrolyse après plusieurs dépôts successifs.

Un but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces d'un composé I-III-V_y (où y est voisin de 2) par électrolyse, qui assure la stabilisation et la reproductibilité des conditions de dépôt.

Un but sous-jacent est de pouvoir effectuer sur de grandes surfaces un nombre important de dépôts successifs de couches minces ayant la morphologie et la composition souhaitées.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces du composé I-III-VI_y, qui assure une durée de vie satisfaisante du bain d'électrolyse, ainsi qu'une régénération efficace des 5 matières premières consommées pendant l'électrolyse.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces du composé I-III-VI_y, qui assure une régénération des matières premières 10 consommées pendant l'électrolyse, sans pour autant déséquilibrer la composition du bain d'électrolyse et réduire alors sa durée de vie.

Elle propose à cet effet un procédé de fabrication d'un 15 composé I-III-VI_y en couches minces par électrochimie, où y est voisin de 2 et VI est un élément comprenant du sélénium, du type comprenant les étapes suivantes :

a) prévoir un bain d'électrolyse comprenant du sélénium actif, de degré d'oxydation IV, ainsi qu'au moins deux 20 électrodes, et

b) appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes pour favoriser sensiblement une migration du sélénium actif vers l'une des électrodes et amorcer ainsi la formation d'au moins une couche mince de I-III-VI_y.

25

Le procédé au sens de l'invention comporte en outre une étape c) de régénération du sélénium sous forme active dans ledit bain, pour augmenter une durée de vie dudit bain d'électrolyse.

30

Ainsi, au sens de la présente invention, on commence par régénérer le bain en sélénium actif avant de le régénérer en élément I (tel que le cuivre) et/ou en élément III (tel que l'indium ou le gallium). En effet, il a été constaté 5 qu'une faible ré-introduction de sélénium actif dans le bain (préférentiellement, un excès d'environ 20% en concentration molaire par rapport à la quantité de sélénium normalement ajoutée) permettait d'obtenir à nouveau sensiblement un même nombre et de mêmes volumes de 10 couches minces que celles obtenues à l'issue de l'étape b).

Avantageusement, à l'issue de l'étape c), on forme au moins une nouvelle couche mince de I-III-VI_y.

15

Ainsi, dans une première réalisation, à l'étape c), on rajoute du sélénium dans le bain pour former un excès de sélénium actif dans le bain.

20

Dans une autre réalisation, variante ou complémentaire de la première réalisation précitée, à l'étape c), on introduit dans le bain un oxydant du sélénium, pour régénérer du sélénium sous forme active.

25

Habituellement, le bain d'électrolyse, lorsqu'il vieillit au cours du dépôt, présente des colloïdes de sélénium. Ce sélénium sous forme de colloïdes est de degré d'oxydation 0 et, dans le contexte de la présente invention, n'est pas susceptible de se combiner aux éléments I et III.

30

Avantageusement, si le bain comprend du sélénium sous forme de colloïdes à l'étape b), l'oxydant précité est capable de régénérer le sélénium sous forme de colloïdes, en sélénium sous forme active.

5

Ainsi, on comprendra que l'on entend par "sélénium sous forme active" du sélénium au degré d'oxydation IV, susceptible d'être réduit à l'électrode sous forme ionique Se^{2-} et de se combiner naturellement aux éléments I et III pour former les couches minces de I-III-VI_y, et se distinguant du sélénium de degré d'oxydation 0, par exemple sous forme de colloïdes dans la solution du bain, qui ne se combine pas aux éléments I et III.

15

Dans une réalisation particulièrement avantageuse, ledit oxydant est de l'eau oxygénée, de préférence en concentration dans le bain d'un ordre de grandeur correspondant sensiblement à au moins cinq fois la concentration initiale en sélénium dans le bain.

20

L'ajout d'eau oxygénée dans le bain permet alors de régénérer le bain d'électrolyse à très faible coût. De plus, cette régénération s'effectue sans pollution du bain puisqu'un simple dégazage permet de retrouver la constitution initiale du bain.

25

Dans cette optique où l'on régénère le bain d'électrolyse en limitant sa pollution par les additifs régénérant, on prévoit avantageusement une étape ultérieure à l'étape c), de régénération du bain d'électrolyse par introduction d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'éléments I et III.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après de modes de réalisation donnés à titre d'exemples non limitatifs, ainsi qu'à l'examen des dessins qui l'accompagnent et sur lesquels :

5 - la figure 1 représente schématiquement une couche mince obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'invention, et

10 - la figure 2 représente schématiquement un bain d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

15 En se référant à la figure 1, des couches CO de disélénium de cuivre et d'indium sont obtenues à pression et température ambiantes par électrodéposition d'une couche mince de précurseurs de composition et de morphologie adaptée, sur un substrat de verre S recouvert de molybdène MO. On entend par le terme "couche de précurseurs", une couche mince de composition globale voisine de CuInSe₂, et directement obtenue après le dépôt par électrolyse, sans traitement ultérieur éventuel.

20 L'électrodéposition est effectuée à partir d'un bain acide B (figure 2), agité par des pales M, contenant un sel d'indium, un sel de cuivre et de l'oxyde de sélénium dissous. Les concentrations de ces éléments précurseurs sont comprises entre 10⁻⁴ et 10⁻² M. Le pH de la solution est fixé entre 1 et 4.

25

Trois électrodes An, Ca et REF, dont :

- une électrode de molybdène Ca (pour cathode) sur laquelle se forme la couche mince par électrodéposition,
- et une électrode de référence au sulfate mercureux REF, sont immergées dans le bain B.

5

La différence de potentiel électrique appliquée à l'électrode de molybdène est comprise entre -0,8 et -1,2 V par rapport à l'électrode de référence REF.

10 Des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 4 microns sont obtenues, avec des densités de courant comprises entre 0,5 et 10 mA/cm².

15 Dans des conditions définies de composition, d'agitation et de différence de potentiel, il est possible d'obtenir des couches denses, adhérentes, de morphologie homogène et dont la composition est proche de la composition stœchiométrique : Cu (25%), In (25±8%) et Se (50%), avec une composition légèrement plus riche en indium, comme le 20 montre le tableau I ci-après. On peut ainsi réaliser des dépôts sur des surfaces de 10x10 cm².

25 On donne ci-après un exemple de réalisation de l'invention.

25

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain dont la formulation initiale est la suivante :

$$\begin{aligned}
 [\text{CuSO}_4] &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \\
 [\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] &= 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \\
 [\text{H}_2\text{SeO}_3] &= 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \\
 [\text{Na}_2\text{SO}_4] &= 0,1 \text{ M},
 \end{aligned}$$

où la notation "M" correspond à l'unité "mole par litre", pour un pH de 2,2.

5 Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de -1 mA/cm².

Après chaque électrolyse, la recharge du bain en éléments Cu, In et Se est effectuée sur la base du nombre de 10 coulombs indiqué par une cellule de détection (non représentée) qui compte ainsi le nombre d'ions ayant interagi dans la solution du bain. Cette recharge permet de garder constante la concentration des éléments au cours des électrodépôts successifs. Le pH peut également être 15 réajusté par ajout de soude (telle que NaOH, pour une concentration telle que 1M) mais cette mesure n'est pas systématiquement nécessaire ici, comme on le verra plus loin.

20 Dans ces conditions, on constate habituellement qu'après une indication de 500±100 Coulombs dans une solution d'un litre (correspondant à l'électrodépôt de 4 à 5 couches minces de 25 cm² ayant une épaisseur de 2 µm), un décollement partiel ou total des couches de CuInSe₂ 25 apparaît systématiquement.

Selon l'invention, ce décollement disparaît par régénération du bain en sélénium, avant même de régénérer les éléments Cu et In.

Il convient ici de distinguer le sélénium actif de degré d'oxydation IV, noté habituellement Se(IV) , du sélénium inactif, de degré d'oxydation 0, que l'on observe généralement sous la forme de colloïdes dans le bain 5 d'électrolyse et noté habituellement Se(0) .

On indique que le sélénium actif Se(IV) est seul susceptible d'être réduit à l'électrode Ca sous la forme ionique Se^{2-} et de se combiner, sous cette forme, aux 10 éléments Cu et In pour former les couches minces de CuInSe_2 .

On indique aussi qu'il existe deux réactions compétitives pendant l'électrolyse : le sélénium introduit dans le bain 15 peut se transformer à l'électrode :

- soit en Se^{2-} favorable à la formation des couches minces comme indiqué ci-avant,
- soit en Se(0) sous forme de colloïdes, ce qui est défavorable à la formation des couches minces, notamment 20 parce que les colloïdes posent des problèmes à l'interface entre le substrat (ou la couche MO de molybdène ici) et la couche mince de Cu-In-Se en formation.

Avantageusement, on effectue une régénération en excès de 25 Se(IV) dans le bain. A cet effet, on ajoute de l'oxyde de sélénium dissous dans le bain d'électrolyse pour retarder le vieillissement du bain. En pratique, pour une couche mince formée et 115 Coulombs passés dans la solution, il faut théoriquement ajouter $1,8 \cdot 10^{-4}$ M de $[\text{H}_2\text{SeO}_3]$ à la 30 solution pour retrouver une concentration initiale en sélénium de $1,7 \cdot 10^{-3}$ M. Un ajout du double de cette

quantité (soit $3,6 \cdot 10^{-4}$ M et donc un excès de $1,8 \cdot 10^{-4}$ M de $[\text{H}_2\text{SeO}_3]$), au cinquième dépôt, permet d'obtenir à nouveau des couches adhérentes. Ces couches minces ont la composition (tableau I) et la morphologie souhaitée. Une 5 surrégénération de $3,6 \cdot 10^{-4}$ M permet ainsi d'obtenir un cycle de 4 à 5 couches d'adhérence satisfaisante avant d'observer de nouveaux problèmes de décollement. Après chaque cycle de décollement, le renouvellement de cette opération permet d'obtenir des couches adhérentes.

10

En variante ou en complément de cette opération, on utilise un oxydant permettant de ré-oxyder le sélénium sous la forme $\text{Se}(0)$, pour obtenir du sélénium sous la forme $\text{Se}(\text{IV})$. A cet effet, on utilise préférentiellement 15 de l'eau oxygénée H_2O_2 , en mettant en large excès H_2O_2 dans la solution (concentration de l'ordre de 10^{-2} M, préférentiellement voisine de $4 \cdot 10^{-2}$ M). Les couches redeviennent adhérentes pour 4 à 5 dépôts successifs de couches minces, puis se décollent à nouveau. Le 20 renouvellement de cette opération permet aussi d'obtenir à nouveau des couches adhérentes. Avantageusement, on a observé que l'ajout d'eau oxygénée permet en outre d'obtenir des couches minces de morphologie relativement plus lisse.

25

On remarque ainsi une grande similitude des effets que procurent une surrégénération en $\text{Se}(\text{IV})$ et l'ajout de H_2O_2 dans la solution. On indique en outre que d'autres types 30 d'oxydant que l'eau oxygénée, notamment de l'ozone O_3 , peuvent être utilisés pour augmenter la durée de vie des bains.

La composition (tableau I) et la morphologie des couches est sensiblement la même, que l'on ait rajouté de l'eau oxygénée dans le bain ou que l'on ait effectué une 5 régénération de sélénium (IV).

Tableau I : Analyse comparative de la composition des couches minces de CuInSe₂ électrodepositées en fonction d'une surrégénération en excès de sélénium Se(IV) et d'un 10 ajout d'eau oxygénée.

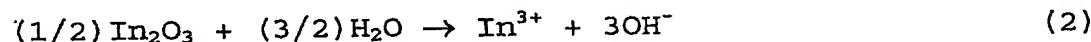
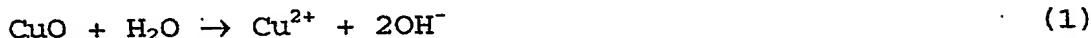
	Cu (%)	In (%)	Se (%)
Premier dépôt	21,4	27,5	51
Ajout d'H ₂ O ₂	22,9	25	52
Régénération en excès de Se(IV)	21,4	28,8	49,7

L'ajout d'eau oxygénée ou la régénération en excès en 15 Se(IV) permettent d'accroître considérablement le nombre de couches pouvant être déposées avec un bain. Un tel recyclage du bain permet de consommer intégralement, par électrolyse, les éléments introduits, et plus particulièrement l'indium, ce qui permet de réduire de façon 20 particulièrement avantageuse les coûts de fabrication des précurseurs, notamment par rapport aux méthodes d'évaporation ou de sputtering.

On indique que, selon aspect avantageux de la régénération 25 du bain au sens de l'invention, on ajoute en outre des oxydes ou des hydroxydes de cuivre et/ou d'indium pour

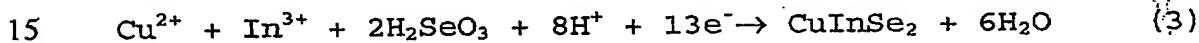
régénérer le bain d'électrolyse de CuInSe_2 en cuivre et/ou en indium.

Par exemple, en ajoutant dans le bain les oxydes de cuivre 5 CuO et d'indium In_2O_3 , on forme les réactions (1) et (2) suivantes :

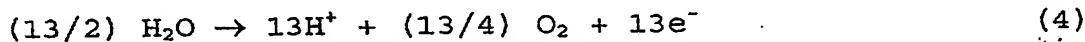


10 En revanche, s'il était ajouté les composés CuSO_4 et $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, le bain serait pollué en ions sulfate SO_4^{2-} .

En outre, la réaction de formation du CuInSe_2 à la cathode s'écrit :



où e^- correspond à la notation d'un électron, tandis qu'à l'anode, on a la réaction suivante :



pour respecter l'équilibre des charges.

20

On constate alors, selon un autre avantage que procure l'ajout d'oxydes de Cu et In, que l'écart de cinq ions H^+ excédentaires d'après les équations (3) et (4) est compensé par les cinq ions OH^- introduits par les 25 réactions (1) et (2). On comprendra ainsi que l'ajout d'oxydes de Cu et In permet en outre de stabiliser le pH de la solution et de se passer de l'ajout de soude comme indiqué ci-avant.

On indique en outre que l'ajout d'hydroxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{In}(\text{OH})_3$ produit les mêmes effets, les réactions (1) et (2) devenant simplement :



On assure ainsi une durabilité et une stabilité des bains d'électrodéposition de composés I-III-VI_y tels que Cu-In-Se_y (avec y voisin de 2) par ajout d'agents qui n'affectent pas la qualité des couches. La couche de précurseurs électrodéposés contient les éléments en composition proche de la stœchiométrie I-III-VI₂. Les compositions et la morphologie sont contrôlées lors de l'électrolyse. Ces agents (excès de Se(IV) ou H₂O₂) peuvent aisément être utilisés pour tout type de bain d'électrolyse permettant l'électrodéposition de systèmes I-III-VI tels que Cu-In-Ga-Al-Se-S.

20 Les rendements de conversion obtenus (9% sans couche superficielle d'anti-reflet) attestent de la qualité des dépôts obtenus par le procédé selon l'invention.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple ; elle s'étend à d'autres variantes.

25 Ainsi, on comprendra que les éléments I et III initialement introduits dans la solution sous la forme CuSO₄ et In₂(SO₄)₃ peuvent avantageusement être introduits plutôt sous la forme d'oxydes ou d'hydroxydes de cuivre et d'indium pour limiter la pollution du bain.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un composé I-III-VI_y en couches minces par électrochimie, où y est voisin de 2 et VI est un élément comprenant du sélénium, du type comprenant les étapes suivantes :
 - a) prévoir un bain d'électrolyse comprenant du sélénium actif, de degré d'oxydation IV, ainsi qu'au moins deux électrodes, et
 - 10 b) appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes pour favoriser sensiblement une migration du sélénium actif vers l'une des électrodes et amorcer ainsi la formation d'au moins une couche mince de I-III-VI_y, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape
 - 15 c) de régénération du sélénium sous forme active, dans ledit bain, pour augmenter une durée de vie dudit bain d'électrolyse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape c), on introduit dans le bain un oxydant du sélénium (Se(0)), pour régénérer du sélénium sous forme active (Se(IV)).
- 25 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, le bain comprenant du sélénium (Se(0)) sous forme de colloïdes à l'étape b), ledit oxydant est agencé pour régénérer le sélénium (Se(0)) sous forme de colloïdes, en sélénium (Se(IV)) sous forme active.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ledit oxydant est de l'eau oxygénée (H_2O_2).

5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration en eau oxygénée ajoutée dans le bain est d'un ordre de grandeur correspondant sensiblement à au moins cinq fois la concentration initiale en sélénium dans le bain.

10

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape c), on rajoute du sélénium dans le bain pour former un excès de sélénium actif dans le bain.

15

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, pour sensiblement un dixième de la concentration de sélénium à l'étape a) consommée par fabrication d'au moins une couche mince à l'étape b), on ajoute dans le bain, à 20 l'étape c), sensiblement le double de la concentration consommée.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'issue de l'étape c), on forme 25 au moins une nouvelle couche mince de $I-III-VI_y$.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour la fabrication de couches minces de $CuInSe_y$, le bain comprend à l'étape a), pour une 30 unité de concentration de cuivre dans le bain, environ 1,7 unités de concentration de sélénium actif.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une étape ultérieure à l'étape c), de régénération du bain d'électrolyse par 5 introduction d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'éléments I (CuO ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$) et III (In_2O_3 ; $\text{In}(\text{OH})_3$).

1/1

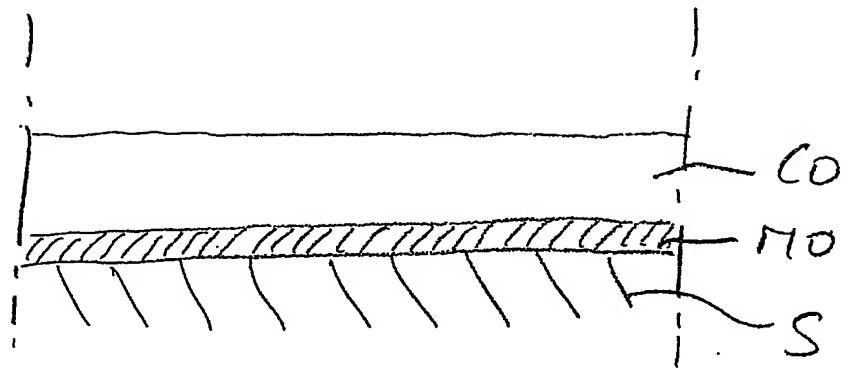


Fig. 1

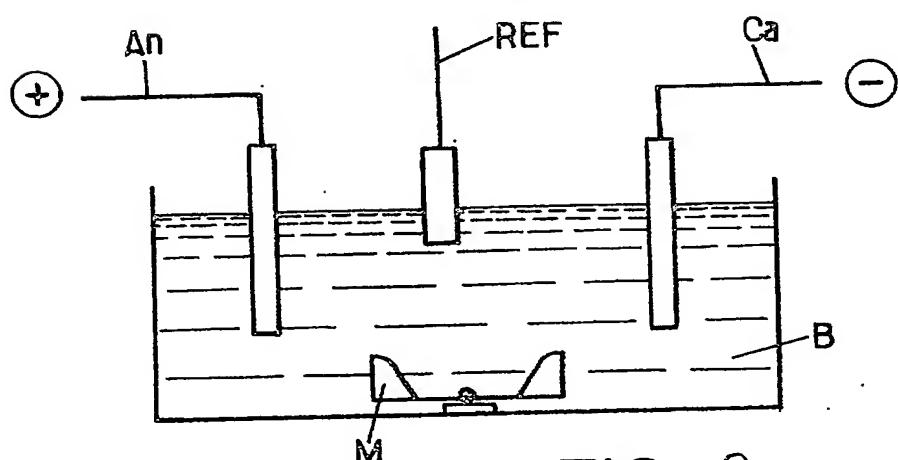


FIG. 2

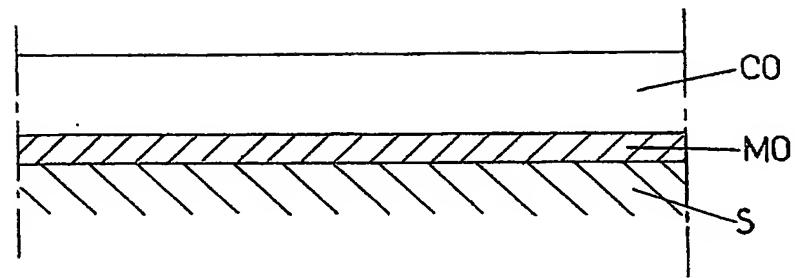


FIG.1.

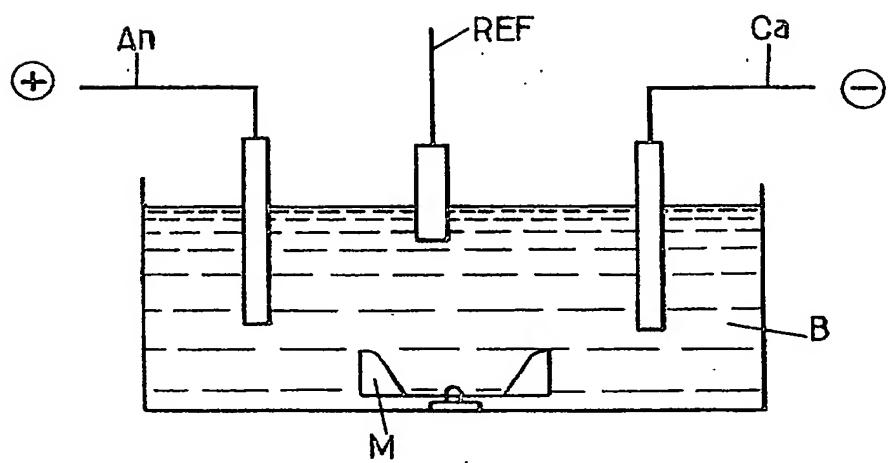


FIG.2.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235'02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /20893

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AH/EMA-BFF020290		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	<i>02/16/2002</i>		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE DE REGENERATION D'UN BAIN D'ELECTROLYSE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ELECTRICITE DE FRANCE, SERVICE NATIONAL CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TAUNIER	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	2, RUE CROZATIER	
	Code postal et ville	75012	PARIS / FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GUIMARD	
Prénoms		Denis	
Adresse	Rue	80a, RUE BOBILLOT	
	Code postal et ville	75013	PARIS / FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LINCOT	
Prénoms		Daniel	
Adresse	Rue	46, RUE DES SOURCES	
	Code postal et ville	92160	ANTHONY / FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		<i>S. Verdure</i>	
Le 26 DECEMBRE 2002 S. VERDURE (CPI n°97-0901)			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08
 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260559

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AH/EMA-BFF020290																																																																			
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0216712																																																																			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)																																																																				
PROCEDE DE REGENERATION D'UN BAIN D'ELECTROLYSE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES.																																																																				
LE(S) DEMANDEUR(S) :																																																																				
ELECTRICITE DE FRANCE, SERVICE NATIONAL CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS																																																																				
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).																																																																				
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GUILLEMOLES</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Jean-François</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">80a, RUE BOBILLOT</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>75013</td> <td>PARIS / FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GRAND</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Pierre-Philippe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">9, RUE NOCARD</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>94220</td> <td>CHARENTON LE PONT / FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> <td colspan="2">  </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 26 DECEMBRE 2002</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">S. VERDURE (CPI n°97-0901)</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table> </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>		Nom	GUILLEMOLES		Prénoms	Jean-François		Adresse	Rue	80a, RUE BOBILLOT		Code postal et ville	75013	PARIS / FRANCE	Société d'appartenance (facultatif)				<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GRAND</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Pierre-Philippe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">9, RUE NOCARD</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>94220</td> <td>CHARENTON LE PONT / FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> <td colspan="2">  </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 26 DECEMBRE 2002</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">S. VERDURE (CPI n°97-0901)</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table> </td> </tr> </table>		Nom	GRAND		Prénoms	Pierre-Philippe		Adresse	Rue	9, RUE NOCARD		Code postal et ville	94220	CHARENTON LE PONT / FRANCE	Société d'appartenance (facultatif)				<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> <td colspan="2">  </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 26 DECEMBRE 2002</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">S. VERDURE (CPI n°97-0901)</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table>		Nom			Prénoms			Adresse	Rue			Code postal et ville			Société d'appartenance (facultatif)				DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)				Le 26 DECEMBRE 2002				S. VERDURE (CPI n°97-0901)			
Nom	GUILLEMOLES																																																																			
Prénoms	Jean-François																																																																			
Adresse	Rue	80a, RUE BOBILLOT																																																																		
	Code postal et ville	75013	PARIS / FRANCE																																																																	
Société d'appartenance (facultatif)																																																																				
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">GRAND</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2">Pierre-Philippe</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2">9, RUE NOCARD</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>94220</td> <td>CHARENTON LE PONT / FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> <td colspan="2">  </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 26 DECEMBRE 2002</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">S. VERDURE (CPI n°97-0901)</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table> </td> </tr> </table>		Nom	GRAND		Prénoms	Pierre-Philippe		Adresse	Rue	9, RUE NOCARD		Code postal et ville	94220	CHARENTON LE PONT / FRANCE	Société d'appartenance (facultatif)				<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> <td colspan="2">  </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 26 DECEMBRE 2002</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">S. VERDURE (CPI n°97-0901)</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table>		Nom			Prénoms			Adresse	Rue			Code postal et ville			Société d'appartenance (facultatif)				DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)				Le 26 DECEMBRE 2002				S. VERDURE (CPI n°97-0901)																						
Nom	GRAND																																																																			
Prénoms	Pierre-Philippe																																																																			
Adresse	Rue	9, RUE NOCARD																																																																		
	Code postal et ville	94220	CHARENTON LE PONT / FRANCE																																																																	
Société d'appartenance (facultatif)																																																																				
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) </td> <td colspan="2">  </td> </tr> <tr> <td colspan="2">Le 26 DECEMBRE 2002</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">S. VERDURE (CPI n°97-0901)</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table>		Nom			Prénoms			Adresse	Rue			Code postal et ville			Société d'appartenance (facultatif)				DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)				Le 26 DECEMBRE 2002				S. VERDURE (CPI n°97-0901)																																									
Nom																																																																				
Prénoms																																																																				
Adresse	Rue																																																																			
	Code postal et ville																																																																			
Société d'appartenance (facultatif)																																																																				
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)																																																																				
Le 26 DECEMBRE 2002																																																																				
S. VERDURE (CPI n°97-0901)																																																																				

PCT Application
PCT/FR2003/003608

